Ueber

einige Derivate

der

Orthonitrophenylpropiolsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt

von

Ludwig Lehmann

aus Speyer.

Ludwigshafen a. Rh.

Aug. Lauterborn's Buchdruckerei.

1884.

Vorliegende Untersuchung wurde im W. u. S. S. 1880/81 und im W. S. 1881/82 im Laboratorium des Herrn Prof. Baeyer ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir ertheilten Rathschläge und Beihülfe meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0062

Die Synthese complicirt zusammengesetzter Verbindungen aus dem Thier- und Pflanzenreiche hat in neuerer Zeit das Interesse der Chemiker in hohem Grade in Anspruch genommen. Als Beispiele mögen hier genannt werden die künstliche Darstellung des Alizarins von Graebe und Liebermann, des Cumarins von Perkin, des Vanillins von Tiemann und Haarmann. Die interessanteste und wichtigste chemische Entdeckung der Neuzeit ist jedoch die Synthese des Indigo's, welche das Resultat einer Menge scharfsinniger Combinationen bildet, deren Geschichte mir in Folgendem zu schildern gestattet sei.

Der Indigo ist bekanntlich einer der schönsten und ächtesten Farbstoffe, welche die Pflanzenwelt liefert, er hat daher schon vor längerer Zeit das Interesse der Chemiker erweckt und zu vielfachen Untersuchungen Veranlassung gegeben. So sind schon ziemlich lange bekannt die Darstellung des Isatins aus Indigo durch Oxydation mit Salpetersäure, die Bildung der Anthranilsäure durch Behandlung mit Braunstein und Natronlauge und die erste Darstellung des Anilin's, das in neuerer Zeit in der Farbenchemie eine so grosse Bedeutung gewonnen hat, durch trockene Destillation des Indigo's.

Im Jahre 1866 veröffentlichten Baeyer und Knop[1])

[1]) Ann. 140, 1.

eine Arbeit unter dem Titel: „Untersuchungen über die Gruppe des Indigoblau's, worin sie die Einwirkung von Reductionsmitteln auf das Isatin, zwei Reductionsproducte, das Dioxindol und Oxindol, sowie zahlreiche Derivate derselben beschrieben. Die gänzliche Eliminirung des Sauerstoffs aus dem Isatin gelang Baeyer[1]) noch in demselben Jahre durch Erhitzen des Oxindols mit Zinkstaub, so dass nun das hiebei entstandene Indol als Ausgangspunkt für die Körper der Indigogruppe betrachtet werden konnte, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

$N\ C_8\ H_7$ Indol
$N\ C_8\ H_6\ (OH)$ Oxindol
$N\ C_8\ H_5\ (OH)_2$ Dioxindol (Hydrindinsäure)
$N\ C_8\ H_4\ (OH)_3$ Trioxindol (Isatinsäure)
$N\ C_8\ H_4\ 0\ (OH)$ Isatin
$N\ C_8\ H_5\ 0$ Indigblau.

Eine synthetische Darstellung des Indols gelang Baeyer[2]) im folgenden Jahre durch Erhitzen der Nitrozimmtsäure und ihrer Reductionsproducte mit Kalihydrat und Eisenfeilspänen, hiedurch war auch die Constitution des Indols festgestellt, wie Baeyer in oben citirter Abhandlung angibt:

„Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muss man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide miteinander verbinden. Die hiezu nöthigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimmtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der That liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali Indol."

[1]) Ann. 140, 295.
[2]) Ber. II. 679.

In demselben Jahre versuchte Kekulé [1]) eine synthetische Darstellung des Isatins aus der Orthonitrophenylessigsäure, die jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate führte. Kekulé betrachtete die Isatinsäure als Orthoamidophenylglyoxalsäure, das Isatin als das innere Anhydrid derselben.

Neun Jahre darauf unternahm Baeyer [2]) in Gemeinschaft mit Suida eine erneute Untersuchung des Isatin's, welche ergab, dass Kekulé's Formel für die Isatinsäure richtig und das Dioxindol und Oxindol die inneren Anhydride der Orthoamidomandel- resp. Orthoamidophenylessigsäure sind, wie folgendes Schema zeigt:

$C_6H_4 \begin{cases} -CO-COOH \\ -NH_2 \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} -CO-CO- \\ -NH- \end{cases}$
Isatinsäure	Isatin.
$C_6H_4 \begin{cases} -CHOH-COOH \\ -NH_2 \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} -CHOH-CO- \\ -N-H \end{cases}$
Orthoamidomandelsäure	Dioxindol
$C_6H_4 \begin{cases} -CH_2-COOH \\ -NH_2 \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} -CH_2-CO- \\ -NH- \end{cases}$
Orthoamidophenylessigsäure	Oxindol

Durch eine weitere Arbeit von Suida [3]) über das Isatin wurde diese Ansicht bestätigt. Ein directer Nachweis gelang Baeyer [4]) durch eine Synthese des Oxindols aus der Orthonitrophenylessigsäure durch Reduction.

Eine Synthese des Isatins durch Oxydation des Amidooxindols von Baeyer [5]), sowie die Darstellung desselben aus Orthonitrobenzoylcyanid resp. Orthonitrobenzoylcarbon-

---

[1]) Ber. II., 748.
[2]) Ber. XI., 584.
[3]) Ber. XII., 1326.
[4]) Ber. XI., 582.
[5]) Ber. XI., 1228.

säure von Claisen und Shadwell[1]) setzten endgültig die Constitution des Isatins und seiner Reductionsproducte fest.

Eine Synthese des Indols gelang Baeyer und Caro[2]) durch Erhitzen kohlenwasserstoffsubstituirter Aniline und Toluidine, welche Reaction der Bildung des Indols aus Nitrozimmtsäure ganz analog verläuft.

Die Indigosynthese war schon im Jahre 1870 von Baeyer und Emmerling[3]) durch Einwirkung eines Gemenges von Phosphor, Phosphortrichlorid und Chloracetyl auf Isatin ausgeführt worden, die früheren Reductionsversuche des Isatins zu Indigo scheiterten an dem Umstande, dass die angewendeten Reductionsmittel blos Wasserstoff zuführend, aber nicht Sauerstoff entziehend wirkten. Letztere Bedingung wurde verwirklicht in dem obenangeführten Gemenge, zur Aufklärung der Wirkung eines so complicirten Reactiv's waren jedoch erneute Untersuchungen[4]) nothwendig. Diese ergaben, dass sich durch Einwirkung des Chlorphosphors, am besten des Pentachlorids, zuerst ein Imidchlorid, das Isatinchlorid von der Constitution:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_4 & - & CO & - & CCL \\ & \diagdown & N & \diagup\!\!\diagup & \end{array}$$

bildet, welches durch die Wirkung des Phosphors, sowie auch anderer Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, in Indigo überführt wird.

Diese Reaction liess annehmen, dass man auf demselben Wege aus dem Oxindol das Indol darstellen könne. Beim Behandeln des Oxindols mit Phosphorpentachlorid

---

[1]) Ber. XII., 350.
[2]) Ber. X., 692, 1262.
[3]) Ber. III., 514.
[4]) Ber. XI., 1296.

bildet sich auch ein Körper, der die Zusammensetzung eines Chloroxindolchlorids oder zweifach gechlorten Indols besass. Dieser Körper lieferte bei der Reduction Indol, wenn auch schwierig, da das Chlorproduct grosse Neigung zur Condensation zeigt.

Eine Arbeit von Baeyer und Jackson[1]) hatte zum Zweck das Verhalten der Homologen des Oxindols, des Carbostyrils und Hydrocarbostyrils bei der Reduction in obigem Sinne zu untersuchen. Diese zeigten bei der Behandlung mit Chlorphosphor ein analoges Verhalten, es wurde daraus ein Dichlorchinolin erhalten, das durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Chinolin lieferte, wodurch die Constitution des letzeren mit grösster Sicherheit festgestellt war.

Weitere Versuche mit dem höheren Homologen der Zimmtsäure, der Phenylangelicasäure, zeigten, dass der ringförmige Schluss einer Seitenkette von mehr als 3 Atomen Kohlenstoff mit dem Stickstoffatom nicht stattfindet, was mit der Thatsache, dass eine ringförmige Kette von mehr als 6 Atomen Kohlenstoff nicht existirt, vollkommen im Einklang steht.

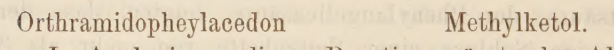
Auf Grund vorstehender Untersuchungen konnten demnach folgende Schlussfolgerungen aufgestellt werden, wie Baeyer in der citirten Abhandlung sagt:

„Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, dass die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Atom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schlusse dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. direct ein chinolinähnlicher

[1]) Ber. XII., 1320, XIII., 115.

Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom, wie beim Phenylaethylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist und man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alcohols, Aldehyds oder einer Ketongruppe vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören."

Eine weitere Arbeit von Baeyer und Jackson[1]) bestätigte diese Ansicht noch mehr, das Methylketon der Orthoamidophenylessigsäure lieferte nämlich durch Wasserabspaltung ein methylirtes Indol, das Methylketol, wie vorstehende Formeln zeigen:



Orthramidopheylacedon Methylketol.

In Analogie zu dieser Reaction müsste der Aldehyd der Orthoamidophenylessigsäure Indol oder ein Isomeres desselben geben.

Eine zweite Synthese des Indigo's wurde von Baeyer[2]) ausgeführt und zwar diente als Ausgangsmaterial die Zimmtsäure, welche gegenwärtig nach einer in der „Badischen Anilin- und Sodafabrik" entdeckten Methode aus Benzalchlorid und essigsaurem Natron gewonnen wird. Die Zimmtsäure verwandelt man in den flüssigen Aethyläther und nitrirt diesen mit Salpeterschwefelsäure. Die ältere Methode der Nitrirung von Zimmtsäure, die von Beilstein und Kuhlberg[3]) entdeckt wurde, besteht in der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die trockene Zimmtsäure. Die entstehenden Isomeren, Ortho-

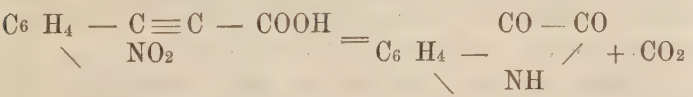
---

[1]) Ber. XIII., 187.
[2]) Ber. XIII., 2256.
[3]) Ann. 163, 125.

und Paranitrozimmtsäure, trennt man mittelst der Aethyläther, die verschiedene Löslichkeit in Alcohol zeigen. Behandelt man die Orthonitrozimmtsäure mit Brom, so entsteht das Dibromid, das durch Stehen mit wässeriger Natronlauge in der Kälte die Orthonitrophenylpropiolsäure liefert. Aus dieser wird durch Reduction mit Trauben- oder Milchzucker, xanthogensaurem Kali oder sulfocarbaminsaurem Ammoniak in alcalischer Lösung krystallisirtes Indigblau erhalten.

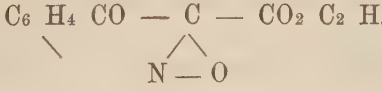
Die Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure ist als das Resultat einer durch so schwache Mittel wie Traubenzucker bewerkstelligten Reaction nicht recht zu erklären; es ist jedoch Baeyer[1]) gelungen, durch Darstellung von Zwischenproducten den Vorgang verständlich zu machen.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure resp. ihr Aether unterliegen bei der Einwirkung verschiedener Reagentien Veränderungen, welche meist eine Verkettung des Stickstoffs mit der Seitenkette zur Folge haben; so bildet sich beim Kochen mit Alcalien Isatin:



Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure Hydro-Carbostyril.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf den Orthonitrophenylpropiolsäureäther ein unter Bildung des isomeren Isatogensäureäthers:



---

[1]) Ber. XIV., 1741.

Dieser geht durch Reductionsmittel in den Indoxylsäureäther:

über, welcher auch durch Reduction des Propiolsäureäthers direct dargestellt werden kann.

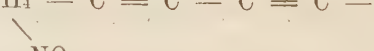
Dieser Indoxylsäureäther steht in sehr naher Beziehung zu dem Indigo, in den er durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit wässerigen Acalien übergeht.

Durch Verseifen mit schmelzendem Kali erhält man die freie Indoxylsäure, welche in alcalischer Lösung sich an der Luft glatt zu Indigblau oxydirt.

Durch Erhitzen der Indoxylsäure auf ihren Schmelzpunkt erhält man unter Kohlensäureentwicklung ein Oel, das freie Indoxyl, das in alcalischer Lösung in Berührung mit der Luft Indigo liefert.

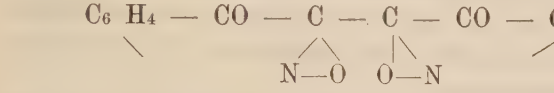
Alle diese Indoxylverbindungen sind als Zwischenstufen der Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure zu Indigo aufzufassen, welche ausserdem noch auf einer Verkettung zweier Indoxylmolecüle basiren muss.

Einen weiteren Einblick in die Constitution des Farbstoffs gewährt eine spätere Abhandlung von Baeyer[1]). Er stellte aus dem Orthonitrophenylacetylen, das durch Kochen der Propiolsäure mit Wasser erhalten wird, das dem Glaser'schen Diphenyldiacetylen entsprechende Orthonitrodiphenyldiacetylen durch Behandlung mit Ferridcyankalium dar:



[1]) Ber. XV., 50.

Dieses gab durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure das Diisatogen:



welches durch Reductionsmittel, wie Schwefelammon, quantitativ in Indigblau übergeht.

Orthonitrozimmtsäure.

Die Orthonitrozimmtsäure wird nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg[1]) durch Nitriren von Zimmtsäure dargestellt. Folgendes Verfahren gibt eine gute Ausbeute, etwa 60% der angewandten Zimmtsäure an Orthosäure.

Man trägt die feingepulverte, trockene Zimmtsäure in kleinen Portionen in durch Erwärmen von niedereren Stickstoffoxyden befreite, abgerauchte, farblose Salpetersäure vom specifischem Gewicht 1,47 bei 12,5° unter Umrühren ein, während man durch Eis kühlt, so dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Eine niedrigere Temperatur einzuhalten ist nicht nothwendig, da dadurch blos die Reaction verlangsamt wird; dagegen muss man vermeiden, eine concentrirtere Säure anzuwenden, welche ein gelbliches, bittermandelölähnlich riechendes Nitroproduct liefert. Man verwendet am zweckmässigsten 5 Theile Salpetersäure auf 1 Theil Zimmtsäure. Letztere löst sich anfangs auf, bald jedoch scheidet sich das gebildete Nitroproduct aus und die ganze Masse erstarrt zu einem Brei, den man nach Vollendung der Operation in

[1]) Ann. 163, 125.

Eiswasser bringt, colirt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction auswäscht und trocknet. Die so erhaltene rohe Nitrozimmtsäure soll nahezu weiss sein, sich mit Natronlauge nicht roth färben und einen über 220° liegenden Schmelzpunkt besitzen.

Die Trennung der beiden isomeren Nitrozimmtsäuren geschieht nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg mittelst der Aethyläther. Zur Aetherification suspendirt man das trockene, feingepulverte Säuregemisch in 6 Theilen Alcohol und leitet, ohne zu kühlen, einen starken Strom von trockenem Salzsäuregas ein. Der Alcohol erwärmt sich bis zum Sieden, während die Nitrosäure sich allmählich vollständig auflöst; ist dies geschehen, so lässt man erkalten, saugt von dem fast vollständig abgeschiedenen Paraäther ab und giesst die alcoholische Lösung in das mehrfache Volum kalten Wassers. Der anfangs ölig abgeschiedene Aether erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch, man filtrirt ab und reinigt durch Umkrystallysiren aus wenig Alcohol oder aus Aether, in denen der Paraäther fast unlöslich ist.

Die Verseifung des Aethers geschieht, da Alcalien die Nitrogruppe angreifen, besser mit einem Gemenge gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser. Man erwärmt den Aether mit einem Ueberschuss dieses Gemenges in einer Schale über freiem Feuer, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist und sich in kohlensaurem Natron beim Erwärmen vollständig oder doch fast vollständig löst. Man colirt dann, wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser und löst die Säure unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in kohlensaurem Natron. Nach dem Filtriren von nicht verseiftem Aether zersetzt man mit Salzsäure, colirt, wäscht aus, presst ab und trocknet. Man erhält so circa 60% der angewandten

Zimmtsäure an reiner, bei 240° schmelzender Orthonitrozimmtsäure.

Dibromorthonitrozimmtsäure.

Zur Darstellung des Dibromids[1]) siebt man die trockene feingepulverte Orthonitrozimmtsäure auf Glasplatten, bringt sie unter einem Exsiccator mit einem Ueberschuss von Brom zusammen, auf 60 gr Säure etwa 90 gr Brom und lässt bei Lichtabschluss stehen. Nach einigen Tagen, wenn alles Brom verdampft ist, ist die Reaction beendet, man entfernt das der Säure noch anhaftende überschüssige Brom durch Schütteln mit schwefliger Säure, wäscht aus und trocknet. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man aus heissem Benzol und erhält so die Säure in kurzen weissen Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung und Blaufärbung schmelzen. Die Bromirung liefert quantitative Ausbeute.

Orthonitrophenylpropiolsäure.

Im Gegensatz zu dem Dibromid der nicht nitrirten Zimmtsäure, das erst durch die energische Einwirkung des alcoholischen Kalis in der Siedehitze in Phenylpropiolsäure übergeht, findet die Bromwasserstoffabspaltung bei dem orthonitrirten Dibromid schon sehr leicht durch verdünnte wässerige Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur statt.

[1]) Baeyer, Ber. XIII., 2257.

Zur Darstellung der Orthonitrophenylpropiolsäure[1]) löst man das Orthonitrozimmtsäuredibromid in einem Ueberschuss wässeriger Natronlauge vom spec. Gewicht 1,23, die mit 2 Volumnen Wasser verdünnt ist und lässt etwa einen bis zwei Tage stehen. Ist eine Probe der gefällten und ausgewaschenen Säure bromfrei, so versetzt man mit überschüssiger, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, wäscht das ausgeschiedene Product mit Wasser und trocknet nach dem Pressen bei gewöhnlicher Temperatur. Die in je nach der Dauer der Einwirkung des Alcali's weissen bis rothbraunen Blättchen erhaltene Säure krystallisirt man zur Reinigung aus Alcohol, sie bildet glänzende weisse Blättchen, die sich unter dem Microscop als längliche Tafeln erweisen.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure schmilzt bei 155 bis 156° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Alcohol, schwer in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Wasser und Ligroin. Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser ergab im Mittel das Verhältniss von 1,28 : 1000 bei 15°.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure geht durch Erhitzen mit Wasser fast quantitativ unter Kohlensäureabspaltung in Orthonitrophenylacetylen über[2]):

$$C_6H_4(NO_2)-C\equiv C-COOH = C_6H_4(NO_2)C\equiv CH + CO_2$$

Mit verdünnten Alcalien oder Barywasser erwärmt liefert sie reichliche Mengen von Isatin[3]):

$$C_6H_4(NO_2)C\equiv C-COOH + {}_2KOH = C_6H_4(NH)-CO-CO + K_2CO_3 + H_2O.$$

[1]) Baeyer, Ber. XIII., 2258.
[2]) Baeyer, Ber. XIII., 2259.
[3]) Baeyer, ibidem.

Mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht beim Erwärmen Hydrocarbostyril (Schmelzpunkt 160°):

$$C_6H_4 \begin{cases} C \equiv C - COOH \\ NO_2 \end{cases} + 10\,H = C_6H_4 \begin{cases} CH_2\,CH_2\,CO \\ NH \end{cases} + 3H_2O$$

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht ein Oel, das sich mit Wasser langsam zersetzt und unzweifelhaft das Chlorid der Säure ist.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Orthonitrophenylpropiolsäure in der Kälte mit rother Farbe;[1]) setzt man nach einiger Zeit Wasser zu, so finden sich in dem Niederschlag neben andern Producten ziemlich reichliche Mengen von Isatin. Setzt man dagegen zu der schwefelsauren Lösung festen Eisenvitriol, so fällt ein blauer Niederschlag von Indoin aus.

Von grösster Bedeutung ist die Reduction der Propiolsäure durch Traubenzucker, xanthogensaures Kali oder sulfocarbaminsaures Ammoniak in alcalischer Lösung.[2])

Löst man die Propiolsäure in verdünnter Natronlauge oder Barytwasser auf, erhitzt bis zum Sieden und versetzt mit etwas Trauben- oder Milchzucker, so fällt krystallinisches Indigblau aus; bei einem Ueberschuss lösst es sich zu einer Indigküpe.

Zur Reduction mit xanthogensaurem Kali löst man die Propiolsäure in verdünnter Natronlauge, setzt etwa die 5fache Menge des Xanthogenats zu, giesst auf Kochsalz und lässt verdunsten; der Indigo scheidet sich dann in feinen Nadeln ab.

Am leichtesten geht die Reduction mit sulfocarbaminsaurem Ammoniak von statten; man bringt die alcalische Propiolsäurelösung mit der 5fachen Menge des Ammoniaksalzes in wässriger Lösung zusammen, wodurch schon in der Kälte der Farbstoff abgeschieden wird.

---

[1]) Baeyer, Ber. XIV., 1742.

[2]) Baeyer, Ber. XIII., 2260.

Die Salze der Orthonitrophenylpropiolsäure sind mit einigen Ausnahmen in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, in Alcohol und Aether dagegen nicht oder nur sehr schwer löslich. Sie werden alle durch Säuren, auch Essigsäure, unter Abscheidung der Propiolsäure, zersetzt.

Das Kalisalz erhält man rein durch Neutralisiren einer alcoholischen Propiolsäurelösung mit alcoholischem Kali und Versetzen mit viel Aether, wodurch es in fein verfilzten Nadeln, die sich unter dem Microscop als concentrisch gruppirt erweisen, erhalten wird. Aus Alcohol krystallisirt es in kurzen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alcohol schwer und in Aether sehr schwer löslich, ebenso in concentrirter Kalilauge. Die Analyse stimmte auf wasserfreies Salz.

	Gef.	Br. f. $C_9 H_4 O_4 NK$
K	14,6	14,41

Das Natronsalz, auf demselben Wege wie das Kalisalz gewonnen, erhält man auch sehr rein bei der Darstellung der Propiolsäure, da es wegen seiner Schwerlöslichkeit in Natronlauge ausfällt Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Kalisalz. Aus Alcohol krystallisirt es in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. Am Licht färbt es sich rosaroth, die Färbung verschwindet im Dunkeln wieder.

	Gef.	Br. f. $C_9 H_4 O_4 NNa$
NA	10,66	10,79

Das Ammoniaksalz, wie die vorigen erhalten, ist in Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse dem vorigen ähnlich, es löst sich jedoch auch in concentrirtem Ammoniak. Aus Alcohol krystallisirt es in büschelförmig gruppirten feinen Nadeln. Die Analysen ergaben keine übereinstimmende Zahlen, das Salz scheint nicht ganz luftbeständig zu sein.

Das Barytsalz erhält man durch Füllen einer am-

moniakalischen Propiolsäurelösung mit Chlorbaryum in weissen glänzenden Blättchen. Aus Wasser krystallisirt es in fächerförmig angeordneten, langgestreckten Nadeln. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alcohol, unlöslich in Aether. Bei längerem Erhitzen zersetzt es sich schon bei 80—90° unter Braunfärbung und Bildung von Spuren von Isatin, schneller Temperaturerhöhung unterworfen, sowie mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, verpufft es unter Abscheidung von Kohle. Die Analyse ergab folgende Zahlen, die auf wasserfreies Salz stimmen:

	Gef.	Br. f. C_{18} H_8 O_8 N_2 Ba
Ba	26,78	26,49.

Das Kalksalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in langen verwachsenen Nadeln.

Das Magnesiumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Das Eisenoxydsalz bildet einen in Wasser unlöslichen, röthlich-weissen, amorphen Niederschlag.

Die Salze des Eisenoxyduls, Zinks und Nickels sind in Wasser leicht löslich.

Das Kupfersalz ist in Wasser schwer löslich, man erhält es als grünlichblauen, krystallinischen Niederschlag beim Vermischen der Lösung von propiolsaurem Natron und essigsaurem Kupfer.

Das Silbersalz, durch Fällen einer Lösung von propiolsaurem Natron mit salpetersaurem Silber erhalten, bildet einen amorphen, weissen, am Licht gelb werdenden Niederschlag, der beim raschen Erhitzen ziemlich heftig verpufft. Das Salz ist schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alcohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Orthonitrophenylacetylen.

Das Quecksilberoxydsalz fällt beim Vermischen der Lösungen von propiolsaurem Natron und salpeter-

saurem Quecksilberoxyd als fleischrother amorpher Niederschlag aus.

Der Aethyläther wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alcoholische Lösung der Propiolsäure gewonnen. Man suspendirt die Säure in drei Theilen Alcohol und leitet, ohne zu kühlen, Salzsäuregas ein, bis dasselbe in Strömen entweicht; alsdann giesst man in das zehnfache Volum Wasser, wodurch der Aether in krystallinischen Kräften ausfällt. Nach dem Filtriren, Waschen mit Sodalösung (um nicht ätherificirte Säure zu entfernen) und Trocknen krystallisirt man ihn aus Alcohol oder Aether um. Aus ersterem erhält man ihn in kurzen, dicken Nadeln und bei langsamerem Verdunsten in grossen, messbaren Krystallen, aus letzterem in grossen, schön ausgebildeten Tafeln und Prismen.

Er ist leicht löslich in Alcohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Er schmilzt ohne Zersetzung bei 60—61° zu einer schwachgelblichen Flüssigkeit. Der Aether lässt sich entweder durch das beim Orthonitrozimmtsäureäther angewandte Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser oder besser durch alcoholisches Kali in der Kälte leicht verseifen. Man löst ihn in Alcohol (eine vollständige Lösung ist nicht nothwendig) und setzt in kleinen Portionen so lange alcoholisches Kali zu, bis sich eine herausgenommene Probe mit Wasser nicht mehr trübt. Das propiolsaure Kali krystallisirt, da es in Alcohol schwer löslich ist, aus, man setzt Wasser zu, bis alles gelöst und der Alcohol genügend verdünnt ist, und fällt die Propiolsäure mittelst verdünnter Schwefelsäure aus.

Der Methyläther wird auf dieselbe Weise wie der Aethyläther unter Anwendung von Holzgeist gewonnen und krystallisirt aus Alcohol und Aether, in denen er

etwas schwerer löslich ist wie der Aethyläther, in ziemlich langen Nadeln, die bei 86—87° schmelzen.

Durch Einwirkung von alcoholischen oder wässerigem Ammoniak auf den Propiolsäureäther entsteht das Amid der Orthonitrophenylpropiolsäure; dasselbe gibt mit concentrirter Schwefelsäure Isatogensäureamid, mit Schwefelammon Indoxylsäureamid und verhält sich somit gegen diese Reacsentien analog dem Propiolsäureäther, welcher bei denselben Reactionen den Isatogen- resp. Indoxylsäureäther liefert.[1])

Orthonitrophenylpropiolsäureamid.

Dasselbe kann mittelst alcoholischen oder wässerigen Ammoniaks dargestellt werden.

Zur Darstellung mittelst alcoholischen Ammoniaks löst man den Propiolsäureäther in einem nicht zu grossen Ueberschuss alcoholischen Amoniaks auf und lässt etwa ein bis zwei Tage stehen; es scheidet sich dann ein Theil des Amids in Nadeln ab, den Rest erhält man durch Verdampfen des Alcohols.

Will man wässeriges Ammoniak anwenden, so löst man den Propiolsäureäther in Aether auf, bringt mit Ammoniak zusammen und lässt unter häufigem Umschütteln einige Tage stehen. Das in Aether schwer lösliche Amid scheidet sich sehr rein aus, es wird filtrirt und mit Aether, dann mit Wasser gewaschen. Dieses Verfahren eignet sich mehr zur Darstellung kleinerer Mengen des Amids, während bei grösseren Quantitäten die erstere Methode vorzuziehen ist.

[1]) Baeyer, Ber. XIV., 1741.

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Amid krystallisirt man zum Zwecke der Reinigung aus Wasser, dem gegenüber es eine bei den Propiolsäurederivaten selten vorkommende Beständigkeit zeigt. Man erhält es so in glänzenden, weissen Blättchen, aus Alcohol krystallisirt bildet es bis zu 2 mm grosse Krystalle des monosymmetrischen Systems. Nachfolgende Krystallmessungen verdanke ich der Güte des Hrn. A. Spiegel, der mir darüber folgende Daten mittheilte.

Die Krystalle waren bräunlichgelb und durchsichtig, sie ergaben bei der Messung folgende Zahlen:

$$a : b : c = 1{,}5377 : 1 : 1{,}1455$$

$$\beta = 81^\circ\ 23'\ 40''$$

Beobachtete Formen

$\infty P = p$, $\infty P \infty = a$

$0\ P = q$, $P \infty = s$

$-\ P \infty = r$

o P oft fehlend.

$\infty P \infty$ kein gutes Bild gebend.

	Gemessen.	Berechnet.
p : p	113° 20′	—
a : p	56° 30′	56° 50′
s : s′	82° 53′	—
s : a′	84° 19′	—
a : r	132° 38′	132° 8′
s : r	123° 30′	123° 30′
q : a	81° 20′	81° 23′/2

Unter dem Polarmicroscop kein Interferenzbild durch $\infty P \infty$ sichtbar.

Wie schon bemerkt, zeigt das Amid gegen Wasser eine merkwürdige Beständigkeit, selbst bei längerem Kochen mit demselben bleibt es unverändert, zeigt jedoch vielen Reagentien gegenüber dasselbe Verhalten wie die

Propiolsäure, indem die Amidogruppe erst gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird.

Mit Alcalien erwärmt entsteht aus dem Amid unter Entwicklung von Ammoniak Isatin, das durch die Indopheninreaction mit Benzol und Schwefelsäure, sowie mit kohlensaurem Natron nachgewiesen wurde:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C\equiv C-CO\,NH_2 \\ \quad\diagdown\ NO_2 \end{array} + 2\,KOH =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,CO-CO \\ \quad\diagdown\ NH\ \diagup \end{array} + K_2\,CO_3 + NH_3$$

Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Hydrocarbostyril (Schmelzpunkt 160°)

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4\,C\equiv C-CONH_2 \\ \quad\diagdown\ NO_2 \end{array} + 10\,H =$$

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4\,CH_2\,CH_2\,CO \\ \quad\diagdown\ NH\ \diagup \end{array} + NH_3 + 2H_2\,O$$

Erwärmt man das Amid kurze Zeit mit Natronlauge und setzt dann Traubenzucker zu, so wird etwas Indigblau ausgefällt.

In concentrirter Salzsäure ist das Amid in der Kälte löslich, durch Wasserzusatz, längeres Stehen oder Kochen fällt es unverändert wieder aus.

Es ist sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alcohol, schwer in Aether, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

Beim Erhitzen fängt es bei 150° an sich zu bräunen und schmilzt bei 159° unter starker Braunfärbung; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung.

Die Analyse stimmte zu der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4-C\equiv C-CO\,NH_2 \\ \quad\diagdown\ NO_2 \end{array}$$

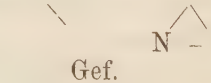
	Gef.	Ber. f. $C_9\,H_6\,N_2\,O_3$
C	56,82	56,84
H	3,53	3,15.

Isatogensäureamid.

Propiolsäureäther wird durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte in den isomeren gelben Isatogensäureäther verwandelt. Ganz analog entsteht auch das Isatogensäureamid; zu seiner Darstellung trägt man das feingepulverte Propiolsäureamid in kleinen Portionen in concentrirte reine Schwefelsäure ein, lässt eine Stunde stehen und giesst dann unter Vermeidung aller Erwärmung auf Eis. Am besten füllt man einen Trichter mit Eis oder Schnee und giesst die Lösung darauf. Das ausgefällte Reactionsproduct läuft mit dem Wasser ab, wodurch jede Erwärmung vermieden ist, das in gelben Flocken ausgeschiedene Isatogensäureamid wird filtrirt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, getrocknet und dann aus Aceton oder Eisessig umkrystallisirt. Aus ersterem erhält man es in goldglänzenden Blättchen, aus letzterem in glänzenden Prismen, die Eisessig enthalten, beim Liegen an der Luft matt werden und eine citrongelbe Farbe annehmen. Das Isatogensäureamid ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alcohol, Aceton und Wasser, sehr schwer in Aether.

Beim Erhitzen fängt die Substanz bei 170° an sich zu zersetzen, färbt sich beim weiteren Erhitzen stark braun und schmilzt bei 196—197° unter starkem Aufschäumen.

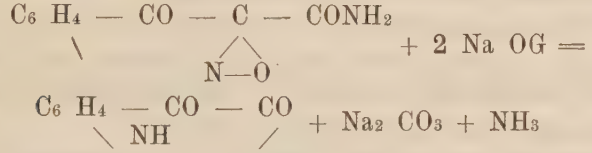
Der Analogie mit dem Isatogensäureäther nach kommt dem Isatogensäureamid folgende, auch durch die Analyse bestätigte Formel zu:



	Gef.	Ber. f. $C_9 H_6 N_2 O_3$
C	56,90	56,84
H	3,31	3,15.

Durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub entsteht ein weisses Reductionsproduct.

In Natronlauge löst sich das Isatogensäureamid unter Braunfärbung in der Kälte auf, durch Neutralisation mit Salzsäure fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus Beim Erwärmen der alcalischen Lösung entsteht Isatin, das durch die Indopheninreaction mittelst Benzol und Schwefelsäure nachgewiesen wurde.



$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CO - C - CONH_2 \\ \quad\backslash \qquad\qquad\quad /\backslash \\ \qquad\qquad\quad N{-}O \end{array} + 2\ Na\ OG =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CO - CO \\ \quad\backslash\ NH \qquad\quad / \end{array} + Na_2\ CO_3 + NH_3$$

In Salzsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit rother Farbe leicht auf, Wasser füllt gelbe Nadeln der unveränderten Substanz aus, beim Erwärmen färbt sich die Lösung braun, grün, dann violett und es scheidet sich ein in Chloroform unlöslicher blauschwarzer Farbstoff ab.

Indoxylsäureamid.

Das Indoxylsäureamid wird analog dem Indoxylsäureäther durch Reduction des Propiolsäureamids mit Schwefelammon dargestellt; leider ist es nicht möglich, die vortreffliche Methode der Reduction in ätherischer Lösung, welche bei dem Indoxylsäureäther in Anwendung kommt, zu benutzen, da das Amid in Aether zu schwer löslich ist.

Man trägt das Amid in kleinen Portionen in frisch bereitetes, gesättigtes Schwefelammon unter Umschütteln ein; es lösst sich unter Braunfärbung der Flüssigkeit und Wärmeentwicklung, die man von Zeit zu Zeit durch

Abkühlung mässigt, auf. Es ist zweckmässig, das Eintragen nur so lange fortzusetzen, als noch Schwefelwasserstoff vorhanden ist; nach dem Filtriren von etwa unangegriffenem Amid zersetzt man mit concentrirter Salzsäure unter Abkühlung, lässt einige Zeit stehen, filtrirt und trocknet. Es gelang nicht, durch Umkrystallisiren ein analysenreines Product zu erhalten, am reinsten erhält man den Körper noch aus Phenol.

Das Indoxylsäureamid ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alcohol, schwer in Chloroform und Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Der Körper fängt bei 200° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 250° unter Bildung von etwas Indigo.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Amid in der Kälte unter Braunfärbung; beim Erwärmen im Wasserbad entsteht Indigosulfosäure, jedoch bedarf es einer viel längeren Einwirkung wie beim Indoxylsäureäther.

In Natronlauge lösst sich die Substanz in der Kälte auf, Säuren füllen sie unverändert wieder aus; beim Stehen scheiden sich blaue Flocken von Indigo ab. Beim Kochen färbt sich die alcalische Lösung braun.

Der Indoxylsäureäther ist durch seine leichte Ueberführbarkeit in Indigo für die Constitution desselben von grossem Interesse. Es wurde versucht, Bromsubstitutionsproducte darzustellen, welche einen weiteren Einblick in die Constitution des Indoxylsäureäthers und des Indigo's gewähren könnten; leider bildeten sich bei der Bromirung immer Gemenge von Körpern, die sich wegen ihrer gleichen Löslichkeitsverhältnisse und geringen Widerstandsfähigkeit den meisten Reagentien gegenüber nicht

trennen liessen. Auch ist die Wirkung des Brom's nicht bloss substituirend, sondern es läuft auf ein Oxydationsprocess nebenher, der die Reaction noch mehr complicirt.

Das Ausgangsmaterial, der Indoxylsäureäther wird durch Reduction des Propiolsäureäthers mit Schwefelammon gewonnen.[1])

Einwirkung von Bromwasser auf den Indoxylsäureäther.

Indoxylsäureäther wird durch Bromwasser in einen gelben Körper verwandelt. Zur Darstellung desselben lösst man den Aether in Eisessig, versetzt mit Wasser und dann schnell unter Umrühren, so lange mit Bromwasser, bis die Masse deutlich nach Brom riecht. Man entfernt dann sofort den Ueberschuss des Brom's mittelst schwefliger Säure, colirt das ausgeschiedene gelbe Product, wäscht aus und trocknet.

Bei näherer Untersuchung erweist sich dasselbe als ein Gemenge von zwei Körpern, einem in Aether, Alcohol und Benzol schwer löslichen und einem darin leichtlöslichen, welche durch mehrmalige Behandlung mit Aether getrennt wurden.

Schwerlöslicher Körper.

Derselbe wurde durch Ausziehen des leichtlöslichen mit Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alco-

[1]) Baeyer, Ber.

hol rein erhalten. Er ist bromfrei, schwer löslich in Alcohol, Aether und Benzol, leichter in Eisessig, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Er schmilzt bei 175° und gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel C_{22} H_{20} N_2 O_6 stimmten.

	Gef.	Ber. f. C_{22} H_{20} N_2 O_6
C	64,8	64,7
H	5,5	4,9

Der Körper stimmt in seinen Eigenschaften genau mit dem Condensationsproduct überein, das Baeyer[1]) durch Einwirkung von Eisenchlorid, Ferridcyankalium, Chromsäure und anderen Oxydationsmitteln auf den Indoxylsäureäther erhalten und als ein dem Isatin ähnliches Condensationsproduct zwischen dem Indoxyl und dem Indoxanthinsäureäther, welcher das Endproduct der Oxydation bildet, bezeichnet wurde.

Bei dieser Reaction wirkt demnach das Brom theilweise als Oxydationsmittel.

Leichtlöslicher Körper.

Man erhält ihn frei von dem schwerlöslichen durch öfteres Umkrystallisiren aus kaltem Aether, woraus er in feinen citronengelben Nadeln krystallisirt. Er ist leicht löslich in Alcohol, Benzol, Eisessig, Aether, Aceton, Chloroform und Methylalcohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. Ein genauer Schmelzpunkt war nicht zu bestimmen, überhaupt konnte kein fassbares einheitliches Product erhalten werden, wie auch die Analysen keine auf eine bestimmte Formel passenden Zahlen gaben:

---

[1]) Baeyer, Ber. XV., 755.

	I.	II.	III.	IV.
C	37,85	39,52	—	40,59
H	3,09	3,86	—	3,49
Br	—	34,52	34,04	35,2

Die Analysen stammen von verschieden oft und aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisirtem Material.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte unter Braunfärbung, beim Erwärmen entsteht Indigosulfosäure; es scheint demnach hier ein Gemenge von bromirten Indoxylsäureäthern vorzuliegen.

Verdünnte Alcalien lösen den Körper unter Entfärbung auf; durch Säuren fällt ein weisser Niederschlag aus.

Da die Versuche mit Bromwasser zu keinem Resultate führten, auch die Bromirung in ätherischer und alcoholischer Lösung dieselben Körper lieferte, so wurde die Einwirkung des Broms auf den Indoxylsäureäther ohne Anwendung von Lösungsmitteln untersucht.

Einwirkung des Broms auf Indoxylsäureäther.

Man trägt in Brom, das sich in einer Reibschale befindet, Indoxylsäureäther in kleinen Portionen nach und nach unter beständigem Umrühren ein; derselbe verwandelt sich unter massenhafter Bromwasserstoffentwicklung in eine braune, schmierige Masse, die man zur Entfernung des überschüssigen Broms mit schwefliger Säure zerreibt, wodurch das Product als festes, körniges, gelbrothes Pulver erhalten wird.

Die Analysen ergeben auch für diesen Körper keine bestimmte Formel:

	I.	II.	III.
C	—	—	27,7
H	—	—	2,47
Br	53,7	59,08. 58,9	57,9

I. ist das Rohproduct, II. aus Eisessig krystallisirt, III. nochmals aus Benzol mit Ligroin gefällt.

Ein Körper von der Zusammensetzung eines zweifach gebromten Indoxylsäureäthers verlangt 44,35%, ein dreifach gebromter 54,29%, ein vierfach gebromter 61,42% Br.

Der Körper ist leicht löslich in Alcohol, Benzol, Eisessig, Aether und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser und Ligroin.

Beim Erhitzen fängt die Substanz bei 200° an sich zu zersetzen und braun zu färben; sie schmilzt zwischen 230 und 240° unter Abgabe von Bromdämpfen.

Beim raschen Erhitzen im Reagierglas gibt die Substanz braune Dämpfe von Brom ab, ohne Indigo zu bilden.

In concentrirter Schwefelsäure lösst sich der Körper mit violetter Farbe, Wasser fällt einen rothen Niederschlag; beim Erwärmen entsteht kein Indigo.

In Alcalien löst sich die Substanz unter Entfärbung Säuren fällen aus dieser Lösung einen schleimigen farblosen Niederschlag. Die alcalische Lösung färbt sich beim Erwärmen braun, Indigo bildet sich nicht

Löst man die Substanz in Eisessig und setzt Zinkstaub zu, so wird die Lösung farblos; filtrirt man und versetzt mit Wasser, so füllt ein weisser, bromhaltiger, mit Schwefelsäure Indigo liefernder Körper vom Schmelzpunkt 130—140° aus, der identisch mit einem später zu beschreibenden Producte zu sein scheint.

Da auch hier keine fassbaren Producte zu erhalten waren, so wurde die Einwirkung des Broms auf das

Oxydationsproduct des Indoxylsäureäthers, den schon erwähnten Indoxanthydsäureäther, untersucht.

Einwirkung von Brom auf den Indoxanthydsäureäther.

Brom wirkt auf den Aether unter massenhafter Bromwasserstoffentwicklung ein, man verfährt genau so, wie bei der Bromirung des Indoxylsäureäthers und erhält auf diese Weise ein gelbes körniges Product. Dasselbe ist leicht löslich in Alcohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwerer in Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser und Ligroin. Ein genauer Schmelzpunkt war nicht zu bestimmen.

Das ganze Verhalten des Körpers, wie auch einige Analysen, deuten darauf hin, dass hier ein ähnliches Gemenge von Bromderivaten vorliegt, wie beim bromirten Indoxylsäureäther. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.
Ber.	59,93	57,32	54,27

Für C_{22} H_{14} N_2 O_6 Br_6 ist verlangt 54, 4% Br, für C_{22} H_{12} N_2 O_6 Br_8 60,83%.

In Natronlauge lösst sich die Substanz in der Kälte unter Entfärbung, Säuren fällen schwachgefärbte Flocken beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelbbraun.

In Schwefelsäure lösst sich der Körper mit violetter Farbe, beim Erwärmen entsteht kein Indigo.

Die Substanz gab mit Zinkstaub in Eisessiglösung behandelt, ein weisses Reductionsproduct, das in der Hoffnung, ein fassbares Product zu erhalten, näher untersucht wurde.

Reduction des bromirten Indoxanthydsäureäthers.

Die Reduction wird in eisessigsaurer Lösung mittelst Zinkstaub ausgeführt; man lösst den Körper in Eisessig und setzt so lange Zinkstaub in kleinen Portionen zu, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Nach vollständiger Entfärbung filtrirt man rasch ab und giesst in Wasser, wodurch die Substanz in harzigen, bald fest werdenden Flocken ausgeschieden wird.

Zur Reinigung krystallisirt man den Körper aus Alcohol, wobei er sich jedoch schwach blau färbt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	—	33,4
H	—	—	—	3,09
Br	53,29	50,9	52,5	53,32

Es war auch hier nicht möglich einen Körper von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, wie auch der zwischen 135 und 145° variirende Schmelzpunkt das Product als ein Gemenge verschiedener Substanzen erkennen liess. Die Eigenschaften des Reductionsproductes sind folgende.

Mit Basen wie Kali, Natron, Ammoniak etc. verbindet es sich zu krystallisirten, schwer löslichen gelbgefärbten Salzen, die jedoch sehr unbeständig sind. So zersetzt sich das Ammoniaksalz, das durch Versetzen einer alcoholischen Lösung der Substanz mit alcoholischem Ammoniak erhalten wird, beim Kochen, ja sogar schon beim Liegen an der Luft; ebenso auch beim Erhitzen der Trockensubstanz auf 138°.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper unter schwacher Gelbfärbung, beim Erwärmen im Wasser-

bad entsteht ein blauer Farbstoff der entweder Indoin oder gebromter Indigo ist.

Beim trocknen Erhitzen liefert der Körper violette Dämpfe von Indigo (in geringer Menge).

Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Alcohol, aus dem sie in feinen Nadeln krystallisirt. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer in Wasser und Ligroin.

Erhitzt man 2—3 Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so fällt nach dem Erkalten eine Acetylverbindung aus, die in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 215—220° schmilzt.

Versuche, das Hydroxyl der Substanz mittelt Phosphorpentachlorid zu ersetzen, führten zu einem nicht krystallisirten Product.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, lieferte die Bromirung des Indoxyl- resp. Indoxanthydsäureäthers keine bestimmten Resultate. Der Grund hiefür ist wohl in der oxydirenden Wirkung des Broms zu suchen, welche durch die Entstehung des Indoxanthydsäureäthers bei der Bromirung des Indoxylsäureäthers nachgewiesen ist. Da der Indoxanthydsäureäther ein Condensations- respective Zwischenproduct der Oxydation des Indoxylsäureäthers ist, welche bekanntlich als Endproduct den Indoxanthinsäureäther liefert, so kann hier ein Gemenge von bromirtem Indoxyl-Indoxanthyd- und Indoxanthinsäureäther vorliegen, deren Trennung nicht möglich war.